

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Januar 2002 (17.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/04537 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/18,
18/20

17, 49152 Bad-Essen (DE). FLUG, Thomas [DE/DE];
Pastorenkamp 2, 49419 Wagenfeld (DE). FRERICKS,
Ansgar [DE/DE]; Rütenbrocker Str. 1, 49078 Osnabrück
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/07638

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Juli 2001 (04.07.2001)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, KR, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
100 33 120.3 7. Juli 2000 (07.07.2000) DE

Veröffentlicht:

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): KREYENSCHMIDT,
Martin [DE/DE]; Corveystrasse 22, 49393 Lohne (DE).
MALZ, Hauke [DE/DE]; Gogelstr. 36, 49356 Diepholz
(DE). RODEWALD, Dieter [DE/DE]; Krietenstein

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CATALYSTS, ESPECIALLY FOR PRODUCING POLYISOCYANATE POLYADDITION PRODUCTS

(54) Bezeichnung: KATALYSATOREN, INSBESONDERE ZUR HERSTELLUNG VON POLYISOCYANAT-POLYADDITI-
ONSPRODUKTEN

(57) Abstract: The invention relates to catalysts containing the following structural units: at least one tertiary amino group and at
least one group which can complex or protonate the amino groups after disintegration.

(57) Zusammenfassung: Katalysatoren enthaltend als strukturelle Einheiten mindestens eine tertiäre Aminogruppe sowie mindes-
tens eine Gruppe, die nach ihrer Zersetzung die tertiäre Aminogruppe komplexieren oder protonieren kann.

WO 02/04537 A1

Katalysatoren, insbesondere zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten

5 Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf Katalysatoren enthaltend als strukturelle Einheiten mindestens eine tertiäre Aminogruppe sowie mindestens eine Gruppe, die nach ihrer Zersetzung, bevorzugt
10 ihrer Hydrolyse, das tertiäre Amin komplexieren oder protonieren kann sowie die Verwendung derartiger Katalysatoren. Des weiteren betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, beispielsweise Weichintegral-, Halbhart-, Hart- und Weichschaumstoffen sowie mikrozellulären
15 Schäumen, bevorzugt Polyurethanweichschaumstoffen, insbesondere für Matratzen, Polsterungen oder Teppiche für Automobil- oder Möbelanwendungen, Schuhsohlen, Lenkräder und derart erhältliche Produkte.

20 Die Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Anwesenheit von Katalysatoren, die die Reaktion der gegenüber Isocyanaten reaktiven Stoffe mit Isocyanaten beschleunigen und gegebenenfalls Treibmitteln, Zusatzstoffen,
25 und/oder Hilfsmitteln ist allgemein bekannt.

Wie auch andere Kunststoffe sind Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Alterungsprozessen unterworfen, die im allgemeinen mit zunehmender Zeit zu einer Verschlechterung der Gebrauchseigen-
30 schaften führen. Wesentliche Alterungseinflüsse sind beispielsweise Hydrolyse, Photooxidation und Thermooxidation, die zu Bindungsbrüchen in den Polymerketten führen. Bei Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, beispielsweise Polyurethanen, im Folgenden auch als PUR bezeichnet, hat speziell die Einwirkung von
35 Feuchtigkeit und noch verstärkt die Kombination von Feuchtigkeit und erhöhter Temperatur eine hydrolytische Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen zur Folge.

Diese Spaltung äußert sich nicht nur in einer signifikanten Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften, sondern führt auch zur
40 Bildung von primären aromatischen Aminen wie z.B. Toluyldiamin (TDA) und Diaminodiphenylmethan (MDA) oder primären aliphatischen Aminen wie beispielsweise Hexamethyldiamin oder Isophorondiamin.

2

Wie in Versuchen festgestellt wurde, wird die Aminbildung von einer Reihe von Parametern beeinflusst. Insbesondere hohe Temperaturen ab 80°C in Kombination mit hoher Luftfeuchtigkeit führen zur hydrolytischen Spaltung der Urethan- und Harnstoff-
5 bindungen. Derartige Bedingungen sind für den Werkstoff Polyurethan in diversen Anwendungsgebieten von Bedeutung.

Ein weiterer Parameter, der die Bildung primärer Amine signifikant beeinflusst, ist die Art und Menge der verwendeten
10 Katalysatoren. Wie in diversen Experimenten nachgewiesen werden konnte, katalysieren die in Polyurethansystemen enthaltenen, für die Urethanisierungs- und Treibreaktion notwendigen Katalysatoren, in erheblichem Maße auch die hydrolytische Rückspaltungsreaktion. Die Anwesenheit von Katalysatoren ist somit
15 eine ganz entscheidende Voraussetzung für die Hydrolyse der Urethan- und Harnstoffbindungen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, daß die Effizienz der Hydrolyse in hohem Maße von der Aktivität und der Art des Katalysators abhängt, sowie der Tatsache, ob der Katalysator im System verbleibt oder aus
20 dem Material herausmigrieren kann. Insbesondere tertiäre Aminkatalysatoren mit reaktionsfähigen funktionellen Gruppen wie OH- und NH₂ beschleunigen die Aminbildung durch Absenkung der Aktivierungsenergie für die Spaltreaktion erheblich. Die funktionellen Gruppen bewirken den Einbau der Katalysatoren
25 in das entstehende PUR-Netzwerk, und die damit hergestellten Produkte weisen den Vorteil geringerer Geruchs- und Foggingproblematik auf, da die Katalysatoren nach der Fertigstellung des PUR-Produktes nicht durch Diffusion entweichen können. Dasselbe gilt für Rezepturen mit Polyolen, die mit primären oder
30 sekundären Aminen als Startmoleküle hergestellt wurden und somit katalytisch aktive Zentren besitzen. Derartige Polyole kommen in jüngster Zeit vermehrt zum Einsatz. Bei Polyurethanteilen mit solchen Bestandteilen, die als Spezialanwendungen besonderen feucht-warmen Bedingungen ausgesetzt sind, kann die Bildung
35 von primären aromatischen Aminen als Spaltprodukte nicht ausgeschlossen werden. Bei Schaumstoffen mit Aminkatalysatoren, die keine einbaufähigen funktionellen Gruppen enthalten, entweichen diese Katalysatoren dagegen in der Regel bereits kurze Zeit nach der Fertigstellung, bzw. bei der Alterung des Schaumstoffes. Bei
40 solchen Schaumstoffen führen feucht-warme Bedingungen zu wesentlich geringeren Gehalten an aromatischen Aminen.

Die eingangs dargestellte Problematik tritt folglich verstärkt beim Einsatz von einbaufähigen Katalysatoren auf. Diese Kataly-
45 satoren weisen mindestens eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe auf und werden aufgrund der Reaktion mit den Isocyanaten kovalent im PUR gebunden. Dadurch wird das Foggingverhalten ver-

3

bessert, da der Katalysator nicht aus dem PUR ausdünstet, allerdings führt das Verbleiben in PUR zu einer verstärkten Rückspaltung der Urethangruppen.

5 Aufgabe der Erfindung war es, Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, zu entwickeln, die nach ihrer Herstellung eine geringere Tendenz zur Spaltung ihrer Urethan- und Harnstoffbindungen aufweisen.

10 Diese Aufgabe konnte durch die eingangs beschriebenen Katalysatoren gelöst werden.

Gegenstand der Erfindung sind somit Katalysatoren, insbesondere solche, die die Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Iso-
15 cyanaten reaktiven Verbindungen, insbesondere Hydroxylgruppen, katalysieren, enthaltend als strukturelle Einheiten mindestens eine, bevorzugt 1 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 5 tertiäre Aminogruppen sowie mindestens eine Gruppe, bevorzugt 1 bis 60, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gruppen, die nach ihrer Zersetzung,
20 bevorzugt ihrer Hydrolyse, tertiäre Aminogruppen komplexieren oder protonieren können.

Diese erfindungsgemäßen Katalysatoren zeichnen sich dadurch aus, daß sie aufgrund des tertiären Amins in ihrer Ausgangsstruktur
25 die Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, üblicherweise Verbindungen einschließlich Wasser, die mindestens eine Hydroxyl-, Thiol- und/oder primäre und/oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, zu Urethanen und/oder Harnstoffen katalysieren. Diese katalytische Wirkung der Ausgangs-
30 struktur wird überraschend durch mindestens eine zusätzliche hydrolysierbare Gruppe nicht beeinträchtigt.

Nachdem beim Herstellprozeß der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte die Katalysatoren ihre katalytische Aktivität entfalten
35 konnten, werden die erfindungsgemäßen Katalysatoren bei der anschließenden Lagerung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte oder deren Gebrauch insbesondere unter feuchten und/oder warmen Bedingungen, die auch die Spaltung der Urethanstrukturen fördern, zunehmend zersetzt, insbesondere hydrolysiert. Die Zersetzung
40 der Katalysatoren führt zur Bildung von mindestens einer Gruppe, die die tertiäre Aminogruppe des Katalysators komplexieren oder protonieren kann. Durch diese Komplexierung und/oder Protonierung der tertiären Aminogruppe wird das katalytisch aktive Zentrum blockiert und somit der Katalysator deaktiviert. Da dieses kata-
45 lytisch aktive Zentrum wie eingangs dargestellt auch die Rückspaltung der Urethanstrukturen katalysiert, wird mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren die gestellte Aufgabe, d.h. eine

4

Rückspaltung zu vermeiden, gelöst. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren weisen zudem den Vorteil auf, daß während oder nach der Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte eine Zugabe von Verbindungen, die die Katalysatoren deaktivieren, überflüssig wird, da sich der Katalysator selbst deaktiviert, beispielsweise bei Hydrolysealterung.

Die Katalysatoren werden somit bevorzugt in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten sowohl zur Katalyse bei der Herstellung als auch zur Stabilisierung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, insbesondere Polyurethane, gegen eine Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen verwendet, beispielsweise durch Blockierung von aminischen Katalysatoren durch Protonierung der katalytisch aktiven Zentren. Zudem können einige Formen dieser Katalysatoren in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zur Reaktion mit Aminogruppen, beispielsweise zu Amiden, in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten Verwendung finden. Darüber hinaus können die Katalysatoren während der Alterung in eine ionische Form (Salz) überführt werden, die nicht zum Foggungsverhalten des Systems beiträgt. Die Diffusion von Aminen aus Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten und die Rückspaltung der Urethanbindung, beispielsweise durch in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten vorhandene aminische Katalysatoren, kann erfindungsgemäß vermindert werden.

Überraschend konnte festgestellt werden, daß die hydrolysierbaren Gruppen in Mischung mit Isocyanaten oder in gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, beispielsweise Polyetherpolyalkoholen oder Polyesterpolyalkoholen bei Raumtemperatur, d.h. 25°C stabil sind. Es wurde zudem festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren, die bei der Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten eingesetzt werden, den Herstellprozeß nahezu unbeschadet überstehen und nur in untergeordnetem Maße bereits während des Verarbeitungsprozesses deaktiviert werden.

Als Gruppe, die nach ihrer Zersetzung die tertiäre Aminogruppe, oder allgemein das tertiäre Amin, komplexieren oder protonieren kann, können allgemein Gruppen vorliegen, die hydrolysiert werden können und nach der Hydrolyse mindestens eine Gruppe aufweisen, die tertiäre Aminogruppen komplexieren oder protonieren kann. Als derartige hydrolysierbare Gruppen kommen beispielsweise Ester und/oder Säureanhydride, bevorzugt Carbonsäureester, Sulfonsäureester, Carbonsäureanhydride, Lactone, Sultone, Phosphorsäureester und/oder Phosphonsäureester in Betracht. Die nach der Zersetzung der Katalysatoren frei vorliegenden Säuregruppen können das tertiäre Amin des Katalysators protonieren oder komplexieren und somit inhibieren. In Betracht kommen auch polymeranaloge Katalysatoren, beispielsweise hergestellt aus Polyimin (Michael-

5

analog umgesetzt mit oben genannten Substanzen wie Carbonsäureestern) bzw. Katalysatoren, deren freie Aminogruppen mit entsprechenden polymeranalogen Vinylcarbonsäureestern und/oder Vinylcarbonsäureanhydriden umgesetzt werden.

5

Die Katalysatoren können weiterhin zusätzlich zu den bereits beschriebenen Gruppen noch mindestens eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe, beispielsweise Hydroxyl-, Thiol- und/oder primäre und/oder sekundäre Aminogruppe, bevorzugt Hydroxyl-
10 und/oder primäre und/oder sekundäre Aminogruppe, besonders bevorzugt Hydroxylgruppe aufweisen.

Die Synthese katalytisch wirksamer tertiärer Amine ist allgemein bekannt und Herstellungsmethoden sind z.B. beschrieben
15 in Houben Weyl, Band 11/1 und 11/2. Beispielsweise können primäre und sekundäre Amine durch Anlagerung an Doppelbindungen in tertiäre Amine überführt werden. So können aus Natriumallylat und sekundären Aminen einbaubare Katalysatoren hergestellt werden, z.B. reagieren Piperidin und Natriumallylat
20 zum N-(3-Hydroxypropyl)-piperidin, welches mit einer Carbonsäure oder einem Carbonsäureanhydrid oder einem Carbonsäurechlorid weiter verestert werden kann.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann beispielsweise auch gemäß der allgemein bekannten Michaeladdition durch Umsetzung von primären und/oder sekundären Aminen mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen, beispielsweise Anhydride oder Ester bzw. Polyester der Methacrylsäure, Itaconsäure, Acrylsäure und/oder Maleinsäure erfolgen. Als Ausgangssubstanzen
30 kommen beispielsweise in Betracht: Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäuretertiärbutylester, Acrylsäurephenylester, Methacrylsäuremethylester, Itaconsäuredimethylester, Aconitsäuretrimethylester, Aconitsäuretriethylester, Aconitsäuretributylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurepropylester, Methacrylsäuretertiärbutylester, Methacrylsäurephenylester, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäurediallylester, Maleinsäuredibutylester, Maleinsäurediethylester, Fumarsäurediethylester, Fumarsäuredimethylester und/oder Fumarsäuredibutylester als Carbonyl-
40 verbindungen sowie primäre und sekundäre aliphatische oder cycloaliphatische Amine enthaltend 1 bis 100 C-Atomen und 1 bis 50 N-Atomen, z.B. Morpholin, N-Bis-(3-dimethylaminopropyl)amin, Piperidin, N-Methylpiperazin, N-Ethylpiperazin, N-Propylpiperazin, Pyrrolidin, N-Aminoethylpiperazin, Aminopropylimidazol, N-(2-Aminoethyl)morpholin, 1,6-Di-(2-Aminoethyl)-piperazin, Hexahydrotriazin, bevorzugt solche Amine die neben der Aminofunktion noch 1-5 OH-Funktionen haben, z.B. 1-(2-Hydroxy-

6

ethyl)piperazin, 1,3,5-Tri-(2-Hydroxyethyl)-hexahydrotriazin als primäre und sekundäre Amine.

Die Umsetzung kann nach allgemein bekannten Vorschriften, die 5 zur Michaeladdition bekannt sind, erfolgen.

Erfindungsgemäße Katalysatoren können auch durch Umsetzung von Aminen mit anderen Verbindungen mit aktivierten Doppelbindungen hergestellt werden. So können Amine an ungesättigte Nitrile ge-
10 koppelt werden. Nach Verseifung der Nitrilgruppe kann diese dann in eine Estergruppe umgewandelt werden. Ebenfalls erhält man Katalysatoren durch Addition eines sek. Amins an Vinylphosphonsäurester, z.B. Reaktion von N-Methylpiperazin und Vinylphosphonsäurediethylester.

15

Bevorzugt sind solche Verbindungen, die mindestens genauso viele oder mehr zersetzbare und nach Zersetzung komplexierend oder protonierend wirkende Gruppen enthalten wie katalytisch aktive Zentren.

20

Eine weitere Syntheseroute zu erfindungsgemäßen Katalysatoren besteht darin, primäre und sekundäre Amine mit Alkylenoxiden, z.B. Ethylenoxid oder Propylenoxid umzusetzen. Die so entstehenden Hydroxyalkylamine können nach bekannter Methode mit Carbon-
25 säureestern, Carbonsäurechloriden oder Carbonsäureanhydriden verestert werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren werden bevorzugt in den allgemein bekannten Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-
30 Polyadditionsprodukten, bevorzugt Polyurethanen, die gegebenenfalls Isocyanurat und/oder Harnstoffstrukturen aufweisen können, besonders bevorzugt Polyurethanweichschaumstoffen, eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren werden in den Verfahren zur
35 Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyisocyanat-Polyadditionsproduktes, eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren weisen ein Molekulargewicht von 100 bis 5000 g/mol, bevorzugt 100 bis 3000 g/mol und
40 besonders bevorzugt 100 bis 2000 g/mol auf.

Die Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten üblicherweise durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit gegen-
45 über Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Anwesenheit von Katalysatoren, die die Reaktion der gegenüber Isocyanaten reaktiven Stoffe mit Isocyanaten beschleunigen und gegebenen-

7

falls Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln ist allgemein bekannt. Als Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte können beispielsweise kompakte oder zellige, beispielsweise mikrozellige, weiche, halbharte oder harte Polyurethanschaum-
5 stoffe, thermoplastische Polyurethane, oder Polyurethanelastomere nach üblichen Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren hergestellt werden. Bevorzugt setzt man die dargestellten Katalysatoren in Verfahren zur Herstellung von Polyurethanelastomeren oder geschäumten Polyisocyanat-Poly-
10 additionsprodukten, bevorzugt Polyurethanweichschaumstoffen, insbesondere mit einer Dichte von 15 bis 300 kg/m³, bevorzugt 15 bis 120 kg/m³, bevorzugt Matratzen und/oder Polsterungen für Möbel bzw. Teppiche, besonders bevorzugt Krankenhausmatratzen oder PUR-Weichschaumstoffteilen, die feucht-warmen Bedingungen ausgesetzt
15 sind, durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln und gegebenenfalls Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln ein. Diese Produkte, d.h. insbesondere die Polsterungen für Möbel und/oder Teppiche bzw. die Matratzen werden zunehmend zur
20 Reinigung bzw. Desinfektion mit heißem Dampf behandelt, womit gerade bei diesen Produkten die erfindungsgemäßen Vorteile besonders ausgeprägt sind.

Die allgemein üblichen Ausgangsstoffe für die Herstellung der
25 Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden nachfolgend beispielhaft beschrieben.

Als Isocyanate können die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und vorzugsweise aromatischen
30 organischen Isocyanate, bevorzugt mehrfunktionelle, besonders bevorzugt Diisocyanate, eingesetzt werden.

Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie 1,12-Dodecan-
35 diisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylen-diisocyanat-1,4, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, Tetramethylen-diisocyanat-1,4 und vorzugsweise Hexamethylen-diisocyanat-1,6; cycloaliphatische Diisocyanate, wie Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-
40 5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylen-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, aromatische Di- und Polyisocyanate, wie z.B. 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat
45 (TDI) und die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) und die entsprechenden Isomerengemische, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), Mischungen aus

8

4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Mischungen aus NDI und 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenyl (TODI), Mischungen aus TODI und 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Poly-
5 phenyl-polymethylen-polyisocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und Toluylen-diisocyanaten. Die organischen Di- und Polyisocyanate können einzeln oder in Form ihrer Mischungen eingesetzt
10 werden.

Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d.h. Produkte, die durch chemische Umsetzung organischer Di- und/oder Polyisocyanate erhalten werden, verwendet. Beispiel-
15 haft genannt seien Ester-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretidion- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate. Im einzelnen kommen beispielsweise in Betracht: Urethangruppen enthaltende organische, vorzugsweise aromatische Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6
20 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise von 31 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, modifiziertes 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, modifizierte 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanatmischungen, modifiziertes NDI, modifiziertes TODI, modifiziertes Roh-MDI und/oder 2,4- bzw. 2,6-Toluylen-diisocyanat, wobei als Di-
25 bzw. Polyoxyalkylenglykole, die einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können, beispielsweise genannt seien: Diethylen-, Dipropylenglykol, Polyoxyethylen-, Polyoxypropylen- und Polyoxypropylen-polyoxyethylen-glykole, -triole und/oder -tetrole. Geeignet sind auch NCO-Gruppen enthaltende Prepolymere mit
30 NCO-Gehalten von 25 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise von 21 bis 14 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, hergestellt aus beispielsweise Polyester- und/oder vorzugsweise Polyetherpolyolen und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, Mischungen aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, TODI, Mischungen aus NDI
35 und Isomeren des MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanaten oder Roh-MDI. Bewährt haben sich ferner flüssige, Carbodiimidgruppen und/oder Isocyanuratringe enthaltende Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15, vorzugsweise 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, z.B. auf Basis von 4,4'-, 2,4'-
40 und/oder 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, HDI, TODI und/oder 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanat.

Die modifizierten Polyisocyanate können miteinander oder mit unmodifizierten organischen Polyisocyanaten wie z.B. 2,4'-,
45 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, TODI, Roh-MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanat gegebenenfalls gemischt werden.

9

Bevorzugt werden als Isocyanate in den erfindungsgemäßen Mischungen bzw. Verfahren 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat, NDI, Hexamethylendiisocyanat und/oder Isophorondiisocyanat eingesetzt, wobei diese Isocyanate sowohl in beliebigen Mischungen als auch wie bereits beschrieben modifiziert eingesetzt werden können.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen mit üblicherweise mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, üblicherweise Hydroxyl- und/oder Aminogruppen, können zweckmäßigerweise solche mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, und einem Molekulargewicht von üblicherweise 60 bis 10000, verwendet werden. Bewährt haben sich z.B. Polyether-polyamine und/oder vorzugsweise Polyole ausgewählt aus der Gruppe der Polyether-polyole, Polyester-polyole, Polythioether-polyole, Polyesteramide, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole. Vorzugsweise Anwendung finden Polyester-polyole und/oder Polyether-polyole, die nach bekannten Verfahren hergestellt werden können.

Die Polyester-polyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und ein Molekulargewicht von üblicherweise 500 bis 3000, vorzugsweise 1200 bis 3000 und insbesondere 1800 bis 2500.

Die Polyether-polyole, besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 2 bis 6 und üblicherweise Molekulargewichte von 500 bis 8000.

30

Als Polyether-polyole eignen sich beispielsweise auch polymermodifizierte Polyether-polyole, vorzugsweise Pfropf-polyether-polyole, insbesondere solche auf Styrol- und/oder Acrylnitrilbasis, die durch in situ Polymerisation von Acrylnitril, Styrol oder vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril hergestellt werden können.

Die Polyether-polyole können ebenso wie die Polyester-polyole einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden. Ferner können sie mit den Pfropf-polyether-polyolen oder Polyester-polyolen sowie hydroxylgruppenhaltigen Polyesteramiden, Polyacetalen und/oder Polycarbonaten gemischt werden.

Als Polyolkomponenten werden dabei für Polyurethanhartschaumstoffe, die gegebenenfalls Isocyanuratstrukturen aufweisen können, hochfunktionelle Polyole, insbesondere Polyetherpolyole auf Basis hochfunktioneller Alkohole, Zuckeralkohole und/oder

10

Saccharide als Startermoleküle, für flexible Schäume 2- und/oder 3-funktionelle Polyether- und/oder Polyesterpolyole auf Basis Glycerin und/oder Trimethylolpropan und/oder Glykolen als Startermoleküle bzw. zu veresternde Alkohole eingesetzt. Die Herstellung der Polyetherpolyole erfolgt dabei nach einer bekannten Technologie. Geeignete Alkylenoxide zur Herstellung der Polyole sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden Alkylenoxide verwendet, die zu primären Hydroxylgruppen in dem Polyol führen. Besonders bevorzugt werden als Polyole solche eingesetzt, die zum Abschluß der Alkoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert wurden und damit primäre Hydroxylgruppen aufweisen. Zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen verwendet man bevorzugt Polyole mit einer Funktionalität von 2 bis 2,2 und keine Vernetzungsmittel.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können des weiteren Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden. Beispielsweise zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften der mit diesen Substanzen hergestellten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, z.B. der Härte, kann sich der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel können Wasser, Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten von 60 bis <500, vorzugsweise von 60 bis 300 verwendet werden. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Diethylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle.

Sofern zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gegenüber den Isocyanaten reaktiven Verbindungen zum Einsatz, wobei thermoplastische Polyurethane bevorzugt ohne Vernetzungsmittel hergestellt werden.

11

Als Katalysatoren können zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Katalysatoren allgemein übliche Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise organische Amine, beispielsweise Triethylamin, Triethylendiamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N,N',N'-
5 Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butandiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-hexan-1,6-diamin, Dimethylcyclohexylamin, Pentamethyldipropylentriamin, Pentamethyldiethylentriamin, 3-Methyl-6-dimethylamino-3-azapentol, Dimethylaminopropylamin, 1,3-Bisdimethylaminobutan, Bis-(2-dimethylaminoethyl)ether,
10 N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, 2-Dimethylamino-ethoxy-ethanol, Dimethylethanolamin, Tetramethylhexamethylendiamin, Dimethylamino-N-methyl-ethanolamin, N-Methylimidazol, N-(3-Aminopropyl)imidazol, N-(3-Aminopropyl)-2-Methylimidazol, 1-(2-Hydroxyethyl)imidazol, N-Formyl-N,N'-dimethyl-
15 butylendiamin, N-Dimethylaminoethylmorpholin, 3,3'-Bis-dimethylamino-di-n-propylamin und/oder 2,2'-Dipiperazin-diisopropylether, Dimethylpiperazin, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-ethylendiamin und/oder Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, oder Mischungen enthaltend mindestens zwei der genannten Amine, wobei
20 auch höhermolekulare tertiäre Amine, wie sie beispielsweise in DE-A 28 12 256 beschrieben sind, möglich sind. Des weiteren können als Katalysatoren für diesen Zweck übliche organische Metallverbindungen eingesetzt werden, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbon-
25 säuren, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexanoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutyl-zinn-diacetat, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-maleat und Dioctylzinn-diacetat. Bevorzugt können tertiäre aliphatische und/oder cycloaliphatische Amine
30 in den Mischungen enthalten sein, besonders bevorzugt Triethylendiamin, Bis(dimethylaminoethyl)ether oder 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol.

Als Treibmittel können gegebenenfalls, bevorzugt zur Herstellung
35 von geschäumten Polyurethanen, allgemein bekannte Treibmittel, wie z.B. Stoffe, die einen Siedepunkt unter Normaldruck im Bereich von -40°C bis 120°C besitzen, Gase und/oder feste Treibmittel und/oder Wasser in üblichen Mengen eingesetzt werden, beispielsweise Kohlendioxid, Alkane und oder Cycloalkane wie
40 beispielsweise Isobutan, Propan, n- oder iso-Butan, n-Pentan und Cyclopentan, Ether wie beispielsweise Diethylether, Methylisobutylether und Dimethylether, Stickstoff, Sauerstoff, Helium, Argon, Lachgas, halogenierte Kohlenwasserstoffe und/oder teilhalogenierte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Trifluor-
45 methan, Monochlortrifluorethan, Difluorethan, Pentafluorethan,

12

Tetrafluorethan oder Mischungen, die mindestens zwei der beispielhaft genannten Treibmittel enthalten.

Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe seien beispielsweise ober-
5 flächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Flammschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische und bakteriostatisch wirkende Substanzen genannt.

- 10 Üblicherweise werden die organischen Polyisocyanate und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 60 bis 10000 g/mol in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der gegenüber
15 Isocyanaten reaktiven Verbindungen 0,5 bis 5 : 1, bevorzugt 0,5 bis 3 : 1, vorzugsweise 0,5 bis 2 : 1 und insbesondere 0,5 bis 1,5 : 1 beträgt.

- Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, daß die Polyurethane
20 zumindest teilweise Isocyanuratgruppen gebunden enthalten. In diesen Fällen kann ein Verhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome von 1,5 bis 60 : 1, vorzugsweise 1,5 bis 8 : 1 bevorzugt gewählt werden.

- 25 Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte können beispielsweise nach dem one-shot Verfahren, oder dem bekannten Prepolymer-Verfahren hergestellt werden, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik in offenen oder geschlossenen Formwerkzeugen, Reaktionsextrudern oder Bandanlagen.

- 30 Bevorzugt werden mit den erfindungsgemäßen Mischungen geschäumte Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, beispielsweise geschäumte Polyurethane und/oder Polyisocyanurate hergestellt.

- 35 Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte nach dem Zweikomponentenverfahren herzustellen und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen und gegebenenfalls die Katalysatoren, Treibmittel und/oder Hilfs- und/oder Zusatzstoffe in der A-Komponente zu vereinigen und als
40 B-Komponente die Isocyanate und Katalysatoren und/oder Treibmittel einzusetzen.

Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele dargestellt werden.

13

Beispiele

Beispiel 1

Synthese eines einbaubaren Katalysators aus 1-(2-Hydroxyethyl)-
5 piperazin und Acrylsäure-tert.-butylester

In einem 500-ml-Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Tropf-
trichter (mit Druckausgleich) und Innenthermometer wurden 65,1 g
1-(2-Hydroxyethyl)piperazin in 75 ml Methanol gelöst. Unter
10 Rühren tropfte man innerhalb von 60min 64,09g Acrylsäure-tert.-
butylester zu der Lösung. Man erhitze auf 60°C und rührte 2 h
bei dieser Temperatur. Dann wurde die Mischung auf Raumtemperatur
abgekühlt. Man ließ das Produkt 24 h stehen. Dann wurde das
Methanol und der überschüssige Acrylsäure-tert.-butylester
15 im Vakuum über einen Rotationsverdampfer abdestilliert.

Beispiel 2

Synthese eines Katalysators aus 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin
und Methylacrylat

20

In einem 500-ml-Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Tropf-
trichter (mit Druckausgleich) und Innenthermometer wurden
80 g 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin in 75 ml Methanol gelöst.
Unter Rühren tropfte man 52,9 g Methylacrylat zu der Lösung.
25 Es wurde auf 60°C erhitzt und bei dieser Temperatur 2 h gerührt.
Man ließ das Produkt 24 h stehen. Dann wurde das Methanol und
das überschüssige Methylacrylat im Vakuum über einen Rotations-
verdampfer abdestilliert.

30 Beispiel 3

Synthese eines Katalysators aus 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin
und Maleinsäuredimethylester

In einem 500-ml-Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Tropf-
35 trichter (mit Druckausgleich), und Innenthermometer wurden
65 g 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin in 75 ml Methanol gelöst.
Unter Rühren tropfte man 71,96 g Maleinsäuredimethylester zu
der Lösung. Nach der Zugabe von ca. 50 % des Maleinsäuredimethyl-
esters fiel ein weißlicher Niederschlag aus.

40

Beispiel 4

Synthese eines Katalysators aus Methylacrylat und Piperidin

In einem 500-ml-Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Tropf-
45 trichter (mit Druckausgleich), und Innenthermometer wurden
93,65 g Piperidin in 75 ml Methanol gelöst. Unter Rühren
tropfte man 75,76 g Methylacrylat zu der Lösung. Man ließ

14

das Produkt 24 h stehen. Dann wurde das Methanol und das überschüssige Methylacrylat im Vakuum über einen Rotationsverdampfer abdestilliert.

5 Beispiel 5

Synthese eines Katalysators aus Maleinsäuredimethylester und N,N-Bis-(3-dimethylaminopropyl)amin

In einem 500-ml-Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter
10 (mit Druckausgleich), und Innenthermometer wurden 84,77 g N,N-Bis-(3-dimethylaminopropyl)amin in 75 ml Methanol gelöst. Unter Rühren tropfte man 65,23 g Maleinsäuredimethylester zu der Lösung. Anschließend wurde das Produkt 2 h auf 60°C aufgeheizt. Danach wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das
15 Methanol im Vakuum über einen Rotationsverdampfer abdestilliert.

Beispiel 6

Synthese eines Katalysators aus Morpholin und Methylacrylat

20 In einem 500-ml-Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter (mit Druckausgleich), und Innenthermometer wurden 95,83 g Morpholin in 150 ml Methanol gelöst. Unter Rühren tropfte man 86,09 g Methylacrylat zu der Lösung. Es wurde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das Methanol und das überschüssige Morpholin im Vakuum
25 über eine Vigreuxkolonne abdestilliert.

Beispiel 7

Synthese eines Katalysators aus Aminopropylimidazol und Methylacrylat

30

In einem 500-ml-Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter (mit Druckausgleich), und Innenthermometer wurden 62,58 g Aminopropylimidazol in 75 ml Methanol gelöst. Unter Rühren tropfte man 107,6 g Methylacrylat zu der Lösung. Man ließ 48 h stehen. Dann
35 wurde das Methanol und das überschüssige Methylacrylat im Vakuum über eine Vigreuxkolonne abdestilliert.

Beispiel 8

Synthese eines Katalysators aus Methylacrylat und N-(2-Aminoethyl)morpholin
40

In einem 500 ml Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter (mit Druckausgleich), und Innenthermometer wurden 65,1 g N-(2-Aminoethyl)morpholin in 75 ml Methanol gelöst.
45 Unter Rühren tropft man 107,6 g Methylacrylat zu der Lösung.

15

Man ließ 48 h stehen. Dann wurde das Methanol und das überschüssige Methylacrylat im Vakuum über eine Vigreuxkolonne abdestilliert.

5 Beispiel 9

Synthese eines Katalysators aus Methylacrylat und N,N-Bis-(3-dimethylaminopropyl)amin

In einem 500 ml Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter
10 (mit Druckausgleich), und Innenthermometer wurden 93,65 g N,N-Bis-(3-dimethylaminopropyl)amin in 75 ml Methanol gelöst. Unter Rühren tropfte man 47,33 g Methylacrylat zu der Lösung.

Es wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das
15 Methanol und das überschüssige Methylacrylat im Vakuum über einen Rotationsverdampfer abdestilliert.

Beispiel 10

Herstellung eines Vergleichsweichschaumstoffes

20

Es wurden 750 g Polyolkomponente mit 361 g Isocyanatkomponente (Index 90) vermischt und die aufschäumende Masse in eine auf 50°C temperierte Aluminiumform (40 cm x 40 cm x 10 cm) überführt, wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauten:

25

Polyolkomponente:

97 Gew.-Teile Lupranol® 2090, Molekulargewicht: 6000, OH-Zahl: 28 (Elastogran GmbH)

30 3 Gew.-Teile Lupranol® 2047, Molekulargewicht 4000, OH-Zahl: 42 (Elastogran GmbH)

3,31 Gew.-Teile Wasser

0,6 Gew.-Teile 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol

0,5 Gew.-Teile Tegostab® B8631 (Goldschmidt)

35 0,8 Gew.-Teile Aminopropylimidazol (BASF Aktiengesellschaft)

Isocyanatkomponente:

Mischung aus 42 Teilen Lupranat® M 20 W (Polymer-MDI, Elastogran
40 GmbH) und einem Gemisch aus 2,4'- und 4,4'-MDI (11 Teile Lupranat® ME und 47 Teile Lupranat® MI, Elastogran GmbH)

Nach 5 min wurde der fertige Weichschaumstoff aus der Form genommen. Die Charakterisierung dieses Schaumstoffs und die
45 Reaktionsparameter (aufgenommen an einem Becherschaum mit

16

gleicher Rezeptur und gleichem Index) sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 11

- 5 Herstellung eines Weichschaumstoffes mit dem Katalysator aus Beispiel 3

Es wurden 750 g Polyolkomponente mit 360 g Isocyanatkomponente (Index 90) vermischt und die aufschäumende Masse in eine auf
10 50°C temperierte Aluminiumform (40 cm x 40 cm x 10 cm) überführt, wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauten:

Polyolkomponente

- 15 97 Gew.-Teile Lupranol® 2090, Molekulargewicht: 6000, OH-Zahl: 28 (Elastogran GmbH)
3 Gew.-Teile Lupranol® 2047, Molekulargewicht 4000, OH-Zahl: 42 (Elastogran GmbH)
3,31 Gew.-Teile Wasser
20 0,6 Gew.-Teile 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol
0,5 Gew.-Teile Tegostab® B8631 (Goldschmidt)
0,8 Gew.-Teile Katalysator aus Beispiel 3

Isocyanatkomponente

25

Mischung aus 42 Teilen Lupranat® M 20 W (Polymer-MDI, Elastogran GmbH) und einem Gemisch aus 2,4'- und 4,4'-MDI (11 Teile Lupranat® ME und 47 Teile Lupranat® MI, Elastogran GmbH)

- 30 Nach 5 min wurde der fertige Weichschaumstoff aus der Form genommen. Die Eigenschaften dieses Schaumstoffs und die Reaktionsparameter (aufgenommen an einem Becherschaum mit gleicher Rezeptur und gleichem Index) werden in Tabelle 1 mit denen des Schaumstoffs aus Beispiel 10 verglichen.

35

- Um Bedingungen zu simulieren, wie bei oben erwähnten Spezialanwendungen, bei denen Polyurethanwerkstoffe hydrolytischen Belastungen ausgesetzt werden und um Schaumstoffe mit meßbaren Gehalten an aromatischen Aminen zu erhalten, wurde eine Feucht-
40 wärmelagerung durchgeführt. Hierzu wurden jeweils Probewürfel mit der Kantenlänge 3 cm bei 90°C und 90 % relativer Luftfeuchtigkeit für 72 Stunden in einem Klimaschrank gelagert. Die Extraktion der aromatischen Amine wurde mittels einer von Prof. Skarping, Universität Lund, entwickelten Methode durchgeführt. Hierzu wird der
45 Schaum in 10 ml Essigsäure (w = 1 Gew.-%) 10 mal ausgedrückt. Die Essigsäure wurde bei zusammengedrückter Schaumprobe in einen 50-ml-Meßkolben überführt. Der Vorgang wird zweimal wiederholt

17

und der Meßkolben anschließend bis zur Meßmarke mit Essigsäure (w = 1 Gew.-%) aufgefüllt. Anschließend wurde der MDA-Gehalt der vereinigten Extrakte mittels Kapillarelektrophorese mit UV-Detektion (Gerätetyp: Biofocus 3000, Messung der Peakflächen und Vergleich mit Imidazol als internem Standard) bestimmt. Die in Tabelle 1 angegebenen MDA-Gehalte entsprechen den Absolutgehalten des gebildeten MDA im PUR-Schaum.

Tabelle 1: Schaumstoffcharakterisierung und Reaktionsparameter

10

	Schaum aus Bsp. 10	Schaum aus Bsp. 11
Startzeit	14 s	14 s
Gelzeit	85 s	110 s
15 Steigzeit	127 s	155 s
Freigeschäumte Dichte	45,4 g/l	44,3 g/l
DVR	3,7 %	4,9 %
DVR nach Feuchtwärmelagerung	11,6 %	7,3 %
Δ DVR	7,9 %	2,4 %
RPE	68 %	63 %
20 RPE nach Feuchtwärmelagerung	50 %	57 %
Δ RPE	18 %	6 %
SH	6,0 kPa	5,8 kPa
SH nach Feuchtwärmelagerung	4,2 kPa	5,0 kPa
Δ SH	1,8 kPa	0,8 kPa
25 4,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
2,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
4,4'-MDA nach Feuchtwärmelagerung	554 ppm	100 ppm
2,4'-MDA nach Feuchtwärmelagerung	828 ppm	208 ppm

30 Bei den in der Tabelle angegebenen Abkürzungen handelt es sich um:

DVR: Druckverformungsrest, gemessen nach DIN EN ISO 1856

RPE: Rückprallelastizität, gemessen nach DIN 53573

35 SH: Stauchhärte, gemessen nach DIN EN ISO 3386 bei 40 % Stauchung des Probekörpers

Wie die Daten in Tabelle 1 zeigen führt der erfindungsgemäße Katalysator zu einer nur unwesentlich langsameren Schäumreaktion als der übliche einbaubare Katalysator Aminopropylimidazol. Auch die mechanischen Eigenschaften (DVR, RPE, SH) sind mit dem erfindungsgemäßen Katalysator im ungealterten Zustand nur wenig anders als beim Vergleichsschaum. Nach Feuchtwärmelagerung jedoch sind diese Werte beim Vergleichsschaum deutlich schlechter als beim erfindungsgemäß hergestellten Schaum, bei welchem sich die mechanischen Werte in weitaus geringerem Maße ändern. Nach

18

Feuchtwärmealterung wird im erfindungsgemäßen Schaum außerdem deutlich weniger MDA gefunden als im Vergleichsschaum.

Beispiel 12

5

Synthese eines Katalysators aus 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin und Itaconsäuredimethylester

In einem 500 ml Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Tropf-
10 trichter (mit Druckausgleich) und Innenthermometer wurden 60 g 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin in 60 ml Methanol gelöst. Unter Rühren tropfte man 72,88 g Itaconsäuredimethylester zu der Lösung. Es wurde auf 70°C erhitzt und bei dieser Temperatur 6 h unter Rückfluß gerührt. Dann wurde das Methanol im Vakuum über
15 einen Rotationsverdampfer abdestilliert.

Beispiel 13

Herstellung eines Weichschaumstoffes mit dem Katalysator aus
20 Beispiel 12

Es wurden 750 g Polyolkomponente mit 365 g Isocyanatkomponente (Index 90) vermischt und die aufschäumende Masse in eine auf 50°C temperierte Aluminiumform (40 cm x 40 cm x 10 cm) überführt,
25 wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauten:

Polyolkomponente:

97 Gew.-Teile Lupranol® 2090, Molekulargewicht: 6000, OH-Zahl: 28
30 (Elastogran GmbH)

3 Gew.-Teile Lupranol® 2047, Molekulargewicht 4000, OH-Zahl: 42 (Elastogran GmbH)

3,31 Gew.-Teile Wasser

0,6 Gew.-Teile 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol

35 0,5 Gew.-Teile Tegostab® B8631 (Goldschmidt)

0,8 Gew.-Teile Katalysator aus Beispiel 12

Isocyanatkomponente:

Mischung aus 42 Teilen Lupranat® M 20 W (Polymer-MDI, Elastogran
40 GmbH) und einem Gemisch aus 2,4'- und 4,4'-MDI (11 Teile Lupranat® ME und 47 Teile Lupranat® MI, Elastogran GmbH)

Nach 5 min wurde der fertige Weichschaumstoff aus der Form genommen. Die Eigenschaften dieses Schaumstoffs und die
45 Reaktionsparameter (aufgenommen an einem Becherschaum mit gleicher Rezeptur und gleichem Index) werden in Tabelle 2 mit denen des Schaumstoffs aus Beispiel 10 verglichen.

19

Um Bedingungen zu simulieren, wie bei oben erwähnten Spezialanwendungen, bei denen Polyurethanwerkstoffe hydrolytischen Belastungen ausgesetzt werden und um Schaumstoffe mit messbaren Gehalten an aromatischen Aminen zu erhalten, wurde eine Feuchtwärmelagerung und Extraktion von Schaumproben wie unter Beispiel 11 beschrieben durchgeführt. Anschließend wurde der MDA-Gehalt der vereinigten Extrakte mittels Kapillarelektrophorese mit UV-Detektion (Gerätetyp: Biofocus 3000, Messung der Peakflächen und Vergleich mit Imidazol als internem Standard) bestimmt. Die in Tabelle 2 angegebenen MDA-Gehalte entsprechen den Absolutgehalten des gebildeten MDA im PUR-Schaum.

Tabelle 2: Schaumstoffcharakterisierung und Reaktionsparameter

		Schaum aus Bsp. 10	Schaum aus Bsp. 13
15	Startzeit	14 s	16 s
	Gelzeit	85 s	95 s
	Steigzeit	127 s	167 s
20	Freigeschäumte Dichte	45,4 g/l	42,5 g/l
	DVR	3,7 %	4,6 %
	DVR nach Feuchtwärmelagerung	11,6 %	7,6 %
	Δ DVR	7,9 %	3,0 %
	RPE	68 %	65 %
	RPE nach Feuchtwärmelagerung	50 %	61 %
25	Δ RPE	18 %	4 %
	SH	6,0 kPa	7,7 kPa
	SH nach Feuchtwärmelagerung	4,2 kPa	6,8 kPa
	Δ SH	1,8 kPa	0,9 kPa
	Fogging	0,22 mg	0,29 mg
30	4,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
	2,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
	4,4'-MDA nach Feuchtwärmelagerung	554 ppm	62 ppm
	2,4'-MDA nach Feuchtwärmelagerung	828 ppm	147 ppm

Bei den in der Tabelle angegebenen Abkürzungen handelt es sich um:

DVR: Druckverformungsrest, gemessen nach DIN EN ISO 1856

RPE: Rückprallelastizität, gemessen nach DIN 53573

SH: Stauchhärte, gemessen nach DIN EN ISO 3386 bei 40 % Stauchung des Probekörpers

Wie die Daten in Tabelle 2 zeigen führt der erfindungsgemäße Katalysator zu einer nur unwesentlich langsameren Schäumreaktion als der übliche einbaubare Katalysator Aminopropylimidazol.

Auch die mechanischen Eigenschaften (DVR, RPE, SH) sind mit dem erfindungsgemäßen Katalysator im ungealterten Zustand nur wenig

20

anders als beim Vergleichsschaum. Nach Feuchtwärmelagerung jedoch sind diese Werte beim Vergleichsschaum deutlich schlechter als beim erfindungsgemäß hergestellten Schaum, bei welchem sich die mechanischen Werte in weitaus geringerem Maße ändern. Nach
5 Feuchtwärmealterung wird im erfindungsgemäßen Schaum außerdem deutlich weniger MDA gefunden als im Vergleichsschaum.

Beispiel 14

10 Synthese eines Katalysators aus 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin und Maleinsäuredibutylester

In einem 500 ml Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Tropf-
trichter (mit Druckausgleich) und Innenthermometer wurden 40 g
15 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin in 40 ml Methanol gelöst. Unter
Rühren tropfte man 70,14 g Maleinsäuredibutylester zu der Lösung,
wobei die Temperatur auf etwa 35°C gehalten wurde. Man ließ die
Reaktionsmischung 24 h stehen. Dann wurde das Methanol im Vakuum
über einen Rotationsverdampfer abdestilliert.

20

Beispiel 15

Herstellung eines Weichschaumstoffes mit dem Katalysator aus
Beispiel 14

25

Es wurden 750 g Polyolkomponente mit 365 g Isocyanatkomponente
(Index 90) vermischt und die aufschäumende Masse in eine auf
50°C temperierte Aluminiumform (40 cm x 40 cm x 10 cm) überführt,
wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauten:

30

Polyolkomponente:

97 Gew.-Teile Lupranol® 2090, Molekulargewicht: 6000, OH-Zahl: 28
(Elastogran GmbH)

35 3 Gew.-Teile Lupranol® 2047, Molekulargewicht 4000, OH-Zahl: 42
(Elastogran GmbH)

3,31 Gew.-Teile Wasser

0,6 Gew.-Teile 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol

40 0,5 Gew.-Teile Tegostab® B8631 (Goldschmidt)

0,8 Gew.-Teile Katalysator aus Beispiel 14

45

21

Isocyanatkomponente:

Mischung aus 42 Teilen Lupranat[®] M 20 W (Polymer-MDI, Elastogran GmbH) und einem Gemisch aus 2,4'- und 4,4'-MDI (11 Teile
5 Lupranat[®] ME und 47 Teile Lupranat[®] MI, Elastogran GmbH)

Nach 5 min wurde der fertige Weichschaumstoff aus der Form
genommen. Die Eigenschaften dieses Schaumstoffs und die
Reaktionsparameter (aufgenommen an einem Becherschaum mit
10 gleicher Rezeptur und gleichem Index) werden in Tabelle 3
mit denen des Schaumstoffs aus Beispiel 10 verglichen.

Um Bedingungen zu simulieren, wie bei oben erwähnten Spezial-
anwendungen, bei denen Polyurethanwerkstoffe hydrolytischen
15 Belastungen ausgesetzt werden und um Schaumstoffe mit messbaren
Gehalten an aromatischen Aminen zu erhalten, wurde eine Feucht-
wärmelagerung und Extraktion von Schaumproben wie unter Bei-
spiel 11 beschrieben durchgeführt. Anschließend wurde der MDA-
Gehalt der vereinigten Extrakte mittels Kapillarelektrophorese
20 mit UV-Detektion (Gerätetyp: Biofocus 3000, Messung der Peak-
flächen und Vergleich mit Imidazol als internem Standard)
bestimmt. Die in Tabelle 3 angegebenen MDA-Gehalte entsprechen
den Absolutgehalten des gebildeten MDA im PUR-Schaum.

25 Tabelle 3: Schaumstoffcharakterisierung und Reaktionsparameter

	Schaum aus Bsp. 10	Schaum aus Bsp. 15
Startzeit	14 s	21 s
30 Gelzeit	85 s	100 s
Steigzeit	127 s	165 s
Freigeschäumte Dichte	45,4 g/l	43,1 g/l
DVR	3,7 %	4,6 %
DVR nach Feuchtwärmelagerung	11,6 %	8,4 %
Δ DVR	7,9 %	3,8 %
35 RPE	68 %	62 %
RPE nach Feuchtwärmelagerung	50 %	56 %
Δ RPE	18 %	6 %
SH	6,0 kPa	6,3 kPa
SH nach Feuchtwärmelagerung	4,2 kPa	4,9 kPa
40 Δ SH	1,8 kPa	1,4 kPa
Fogging	0,22 mg	0,25 mg
4,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
2,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
4,4'-MDA nach Feuchtwärmelagerung	554 ppm	214 ppm
45 2,4'-MDA nach Feuchtwärmelagerung	828 ppm	401 ppm

22

Bei den in der Tabelle angegebenen Abkürzungen handelt es sich um:

- DVR: Druckverformungsrest, gemessen nach DIN EN ISO 1856
5 RPE: Rückprallelastizität, gemessen nach DIN 53573
SH: Stauchhärte, gemessen nach DIN EN ISO 3386 bei 40 %
Stauchung des Probekörpers

Wie die Daten in Tabelle 3 zeigen führt der erfindungsgemäße
10 Katalysator zu einer nur unwesentlich langsameren Schäumreaktion
als der übliche einbaubare Katalysator Aminopropylimidazol.
Auch die mechanischen Eigenschaften (DVR, RPE, SH) sind mit dem
erfindungsgemäßen Katalysator im ungealterten Zustand nur wenig
anders als beim Vergleichsschaum. Nach Feuchtwärmelagerung jedoch
15 sind diese Werte beim Vergleichsschaum deutlich schlechter als
beim erfindungsgemäß hergestellten Schaum, bei welchem sich die
mechanischen Werte in weitaus geringerem Maße ändern. Nach
Feuchtwärmealterung wird im erfindungsgemäßen Schaum außerdem
deutlich weniger MDA gefunden als im Vergleichsschaum.

20

Beispiel 16

Synthese eines Katalysators aus 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin und
Maleinsäurediethylester

25

In einem 500 ml Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Tropf-
trichter (mit Druckausgleich) und Innenthermometer wurden 30 g
1-(2-Hydroxyethyl)piperazin in 30 ml Methanol gelöst. Unter
Rühren tropfte man 39,68 g Maleinsäurediethylester zu der Lösung,
30 wobei die Temperatur auf etwa 35°C gehalten wurde. Man ließ die
Reaktionsmischung 24 h stehen. Dann wurde das Methanol im Vakuum
über einen Rotationsverdampfer abdestilliert, wobei das Produkt
auskristallisiert.

35 Beispiel 17

Herstellung eines Weichschaumstoffes mit dem Katalysator aus
Beispiel 16

40 Es wurden 750 g Polyolkomponente mit 365 g Isocyanatkomponente
(Index 90) vermischt und die aufschäumende Masse in eine auf
50°C temperierte Aluminiumform (40 cm x 40 cm x 10 cm) überführt,
wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauten:

45

23

Polyolkomponente:

- 97 Gew.-Teile Lupranol® 2090, Molekulargewicht: 6000, OH-Zahl: 28
(Elastogran GmbH)
- 5 3 Gew.-Teile Lupranol® 2047, Molekulargewicht 4000, OH-Zahl: 42
(Elastogran GmbH)
- 3,31 Gew.-Teile Wasser
- 0,6 Gew.-Teile 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol
- 0,5 Gew.-Teile Tegostab® B8631 (Goldschmidt)
- 10 0,8 Gew.-Teile Katalysator aus Beispiel 16

Isocyanatkomponente:

- Mischung aus 42 Teilen Lupranat® M 20 W (Polymer-MDI, Elastogran
15 GmbH) und einem Gemisch aus 2,4'- und 4,4'-MDI (11 Teile
Lupranat® ME und 47 Teile Lupranat® MI, Elastogran GmbH)

- Nach 5 min wurde der fertige Weichschaumstoff aus der Form
genommen. Die Eigenschaften dieses Schaumstoffs und die
20 Reaktionsparameter (aufgenommen an einem Becherschaum mit
gleicher Rezeptur und gleichem Index) werden in Tabelle 4 mit
denen des Schaumstoffs aus Beispiel 10 verglichen.

- Um Bedingungen zu simulieren, wie bei oben erwähnten Spezial-
25 anwendungen, bei denen Polyurethanwerkstoffe hydrolytischen
Belastungen ausgesetzt werden und um Schaumstoffe mit messbaren
Gehalten an aromatischen Aminen zu erhalten, wurde eine Feucht-
wärmelagerung und Extraktion von Schaumproben wie unter Beispiel
11 beschrieben durchgeführt. Anschließend wurde der MDA-Gehalt
30 der vereinigten Extrakte mittels Kapillarelektrophorese mit UV-
Detektion (Gerätetyp: Biofocus 3000, Messung der Peakflächen und
Vergleich mit Imidazol als internem Standard) bestimmt. Die in
Tabelle 4 angegebenen MDA-Gehalte entsprechen den Absolutgehalten
des gebildeten MDA im PUR-Schaum.

35

40

45

24

Tabelle 4: Schaumstoffcharakterisierung und Reaktionsparameter

		Schaum aus Bsp. 10	Schaum aus Bsp. 17
5	Startzeit	14 s	21 s
	Gelzeit	85 s	101 s
	Steigzeit	127 s	163 s
	Freigeschäumte Dichte	45,4 g/l	44,3 g/l
	DVR	3,7 %	4,4 %
10	DVR nach Feuchtwärmelagerung	11,6 %	8,4 %
	Δ DVR	7,9 %	4 %
	RPE	68 %	66 %
	RPE nach Feuchtwärmelagerung	50 %	57 %
	Δ RPE	18 %	9 %
15	SH	6,0 kPa	6,3 kPa
	SH nach Feuchtwärmelagerung	4,2 kPa	5,0 kPa
	Δ SH	1,8 kPa	1,3 kPa
	Fogging	0,22 mg	0,20 mg
	4,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
20	2,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
	4,4'-MDA nach Feuchtwärmelagerung	554 ppm	151 ppm
	2,4'-MDA nach Feuchtwärmelagerung	828 ppm	299 ppm

Bei den in der Tabelle angegebenen Abkürzungen handelt es sich um:

25

DVR: Druckverformungsrest, gemessen nach DIN EN ISO 1856
 RPE: Rückprallelastizität, gemessen nach DIN 53573
 SH: Stauchhärte, gemessen nach DIN EN ISO 3386 bei 40 % Stauchung des Probekörpers

30

Wie die Daten in Tabelle 4 zeigen führt der erfindungsgemäße Katalysator zu einer nur unwesentlich langsameren Schäumreaktion als der übliche einbaubare Katalysator Aminopropylimidazol.

Auch die mechanischen Eigenschaften (DVR, RPE, SH) sind mit dem erfindungsgemäßen Katalysator im ungealterten Zustand nur wenig anders als beim Vergleichsschaum. Nach Feuchtwärmelagerung jedoch sind diese Werte beim Vergleichsschaum deutlich schlechter als beim erfindungsgemäß hergestellten Schaum, bei welchem sich die mechanischen Werte in weitaus geringerem Maße ändern. Nach Feuchtwärmealterung wird im erfindungsgemäßen Schaum außerdem deutlich weniger MDA gefunden als im Vergleichsschaum.

45

25

Beispiel 18

Herstellung eines Weichschaumstoffes mit dem Katalysator aus Beispiel 12 zusätzlich zu Aminopropylimidazol

5

Es wurden 750 g Polyolkomponente mit 363 g Isocyanatkomponente (Index 90) vermischt und die aufschäumende Masse in eine auf 50°C temperierte Aluminiumform (40 cm x 40 cm x 10 cm) überführt, wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauten:

10

Polyolkomponente:

97 Gew.-Teile Lupranol® 2090, Molekulargewicht: 6000, OH-Zahl: 28 (Elastogran GmbH)

15 3 Gew.-Teile Lupranol® 2047, Molekulargewicht 4000, OH-Zahl: 42 (Elastogran GmbH)

3,31 Gew.-Teile Wasser

0,6 Gew.-Teile 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol

0,5 Gew.-Teile Tegostab® B8631 (Goldschmidt)

20 0,8 Gew.-Teile Aminopropylimidazol (BASF Aktiengesellschaft)

0,8 Gew.-Teile Katalysator aus Beispiel 12

Isocyanatkomponente:

25 Mischung aus 42 Teilen Lupranat® M 20 W (Polymer-MDI, Elastogran GmbH) und einem Gemisch aus 2,4'- und 4,4'-MDI (11 Teile Lupranat® ME und 47 Teile Lupranat® MI, Elastogran GmbH)

30 Nach 5 min wurde der fertige Weichschaumstoff aus der Form genommen. Die Eigenschaften dieses Schaumstoffs und die Reaktionsparameter (aufgenommen an einem Becherschaum mit gleicher Rezeptur und gleichem Index) werden in Tabelle 5 mit denen des Schaumstoffs aus Beispiel 10 verglichen.

35 Um Bedingungen zu simulieren, wie bei oben erwähnten Spezialanwendungen, bei denen Polyurethanwerkstoffe hydrolytischen Belastungen ausgesetzt werden und um Schaumstoffe mit messbaren Gehalten an aromatischen Aminen zu erhalten, wurde eine Feuchtwärmelagerung und Extraktion von Schaumproben wie unter Beispiel
40 11 beschrieben durchgeführt. Anschließend wurde der MDA-Gehalt der vereinigten Extrakte mittels Kapillarelektrophorese mit UV-Detektion (Gerätetyp: Biofocus 3000, Messung der Peakflächen und Vergleich mit Imidazol als internem Standard) bestimmt. Die in Tabelle 5 angegebenen MDA-Gehalte entsprechen den Absolutgehalten
45 des gebildeten MDA im PUR-Schaum.

Tabelle 5: Schaumstoffcharakterisierung und Reaktionsparameter

		Schaum aus Bsp. 10	Schaum aus Bsp. 18
5	Startzeit	14 s	13 s
	Gelzeit	85 s	74 s
	Steigzeit	127 s	122 s
	Freigeschäumte Dichte	45,4 g/l	43,0 g/l
	DVR	3,7 %	3,8 %
10	DVR nach Feuchtwärmelagerung	11,6 %	6,7 %
	Δ DVR	7,9 %	2,9 %
	RPE	68 %	67 %
	RPE nach Feuchtwärmelagerung	50 %	59 %
	Δ RPE	18 %	8 %
15	SH	6,0 kPa	5,8 kPa
	SH nach Feuchtwärmelagerung	4,2 kPa	5,0 kPa
	Δ SH	1,8 kPa	0,8 kPa
	Fogging	0,22 mg	0,19 mg
	4,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
20	2,4'-MDA	< 1 ppm	< 1 ppm
	4,4'-MDA nach Feuchtwärmelagerung	554 ppm	122 ppm
	2,4'-MDA nach Feuchtwärmelagerung	828 ppm	264 ppm

Bei den in der Tabelle angegebenen Abkürzungen handelt es sich um:

25

DVR: Druckverformungsrest, gemessen nach DIN EN ISO 1856
 RPE: Rückprallelastizität, gemessen nach DIN 53573
 SH: Stauchhärte, gemessen nach DIN EN ISO 3386 bei 40 %
 Stauchung des Probekörpers

30

Wie die Daten in Tabelle 5 zeigen kann die Reaktionsgeschwindigkeit des Polyurethansystems durch Kombination des erfindungsgemäßen Katalysators mit einem anderen Katalysator im Vergleich zum alleinigen Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysators (vgl. Beispiel 13) erhöht werden. Die mechanischen Eigenschaften (DVR, RPE, SH) sind mit dem erfindungsgemäßen Katalysator im ungelagerten Zustand nur wenig anders als beim Vergleichsschaum ohne erfindungsgemäßen Katalysator. Nach Feuchtwärmelagerung jedoch sind diese Werte beim Vergleichsschaum deutlich schlechter als beim erfindungsgemäß hergestellten Schaum, bei welchem sich die mechanischen Werte in weitaus geringerem Maße ändern. Nach Feuchtwärmealterung wird im erfindungsgemäßen Schaum außerdem deutlich weniger MDA gefunden als im Vergleichsschaum. Dieses Beispiel zeigt, dass die erfindungsgemäßen Katalysatoren zusammen mit anderen Katalysatoren vorteilhaft als Additive zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und Reduktion der

27

Bildung aromatischer Amine nach Feuchtwärmealterung eingesetzt werden können.

Beispiel 19

5

Katalytische Aktivität des Katalysators aus Beispiel 16

Um die katalytische Aktivität des Katalysators aus Beispiel 16 beurteilen zu können, wurden Schäumversuche durchgeführt, bei
10 denen entweder kein oder nur dieser Katalysator verwendet wurde.

Vergleichsversuch ohne Katalysatorzugabe:

In einem 1,1 l fassenden Polyethyleneimer wurden 100 g Polyol-
15 komponente mit 48,5 g Isocyanatkomponente (Index 90) vermischt, wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauten:

Polyolkomponente:

- 20 97 Gew.-Teile Lupranol® 2090, Molekulargewicht: 6000, OH-Zahl: 28
(Elastogran GmbH)
3 Gew.-Teile Lupranol® 2047, Molekulargewicht 4000, OH-Zahl: 42
(Elastogran GmbH)
3,31 Gew.-Teile Wasser
25 0,5 Gew.-Teile Tegostab® B8631 (Goldschmidt)

Isocyanatkomponente:

- Mischung aus 42 Teilen Lupranat® M 20 W (Polymer-MDI, Elastogran
30 GmbH) und einem Gemisch aus 2,4'- und 4,4'-MDI (11 Teile
Lupranat® ME und 47 Teile Lupranat® MI, Elastogran GmbH)

Die reagierende Masse begann nach 60 s (Startzeit) aufzuschäumen,
kollabierte dann jedoch völlig, so dass kein brauchbarer Poly-
35 urethanweichschaum erhalten wurde. Die Fadenziehzeit (Gelzeit,
Abbindezeit) der kollabierten Masse lag bei 660 s.

Versuch mit dem erfindungsgemäßen Katalysator aus Beispiel 16:

- 40 In einem 1,1 l fassenden Polyethyleneimer wurden 100 g Polyol-
komponente mit 48,1 g Isocyanatkomponente (Index 90) vermischt,
wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauten:

45

28

Polyolkomponente:

97 Gew.-Teile Lupranol[®] 2090, Molekulargewicht: 6000, OH-Zahl: 28
(Elastogran GmbH)

5 3 Gew.-Teile Lupranol[®] 2047, Molekulargewicht 4000, OH-Zahl: 42
(Elastogran GmbH)

3,31 Gew.-Teile Wasser

0,5 Gew.-Teile Tegostab[®] B8631 (Goldschmidt)

4 Gew.-Teile Katalysator aus Beispiel 16

10

Isocyanatkomponente:

Mischung aus 42 Teilen Lupranat[®] M 20 W (Polymer-MDI, Elastogran GmbH) und einem Gemisch aus 2,4'- und 4,4'-MDI (11 Teile

15 Lupranat[®] ME und 47 Teile Lupranat[®] MI, Elastogran GmbH)

Die reagierende Masse begann nach 29 s (Startzeit) aufzuschäumen und bildete einen stabilen Polyurethanweichschaum. Die Fadenziehzeit (Gelzeit, Abbindezeit) des Schaums lag bei 220 s.

20

Diese Versuche zeigen, dass der erfindungsgemäße Katalysator aus Beispiel 16 ausreichend katalytisch aktiv ist, um zu einem stabilen Schaum zu gelangen, was ohne den Katalysator nicht möglich war.

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Katalysatoren enthaltend als strukturelle Einheiten
5 mindestens eine tertiäre Aminogruppe sowie mindestens eine Gruppe, die nach ihrer Zersetzung die tertiäre Aminogruppe komplexieren oder protonieren kann.
2. Katalysatoren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
10 die Zersetzung durch Hydrolyse erfolgt.
3. Katalysatoren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren die Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen katalysieren.
15
4. Katalysatoren enthaltend als Struktureinheit mindestens eine tertiäre Aminogruppe sowie mindestens eine Struktureinheit ausgewählt aus der folgenden Gruppe: Carbonsäureester, Sulfonsäureester, Carbonsäureanhydride, Lactone, Sultone, Phosphorsäureester und/oder Phosphonsäureester.
20
5. Katalysatoren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator mindestens eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe aufweist.
25
6. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß man Katalysatoren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 einsetzt.
- 30 7. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man Katalysatoren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 einsetzt.
8. Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte enthaltend Katalysatoren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.
35
9. Polyurethanweichschaumstoffe enthaltend Katalysatoren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.
- 40 10. Verwendung von Katalysatoren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.

Katalysatoren, insbesondere zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten

5 Zusammenfassung

Katalysatoren enthaltend als strukturelle Einheiten mindestens eine tertiäre Aminogruppe sowie mindestens eine Gruppe, die nach ihrer Zersetzung die tertiäre Aminogruppe komplexieren
10 oder protonieren kann.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 01/07638

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/18 C08G18/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 719 680 A (ABBATE F ET AL) 6 March 1973 (1973-03-06) column 8, line 1 - line 29; claim 1; examples 1-7 ---	1-4,6-10
X	US 3 721 674 A (ABBATE F ET AL) 20 March 1973 (1973-03-20) column 5, line 4 -column 6, line 3; claim 1; examples 1,2 ---	1-4,6-10
X	US 4 189 543 A (DOORAKIAN GEORGE A ET AL) 19 February 1980 (1980-02-19) claims 1-9 ---	1-4,6-10
X	US 5 225 513 A (SCHOLZ MATTHEW T ET AL) 6 July 1993 (1993-07-06) claims 1-9; examples 1-17 ---	1-4,6-10
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 November 2001

Date of mailing of the international search report

26/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/07638

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 25 23 633 A (BAYER AG) 16 December 1976 (1976-12-16) claims 5,9 ---	1-4,6-10
X,P	WO 01 00723 A (BASF AG ;ARLT ANDREAS (DE); RODEWALD DIETER (DE); TESCH HELMUT (DE) 4 January 2001 (2001-01-04) page 24, line 1 - line 8; examples 1-5 page 11, line 33 -page 14, line 19 -----	1-4,6-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

II International Application No

PCT/EP 01/07638

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3719680	A	06-03-1973	US 3828047 A US 3864345 A	06-08-1974 04-02-1975
US 3721674	A	20-03-1973	US 3855226 A	17-12-1974
US 4189543	A	19-02-1980	NONE	
US 5225513	A	06-07-1993	CA 2074688 A1 DE 69206071 D1 DE 69206071 T2 EP 0527427 A2 JP 5214055 A	09-02-1993 21-12-1995 13-06-1996 17-02-1993 24-08-1993
DE 2523633	A	16-12-1976	DE 2523633 A1 AT 354738 B AT 385676 A AU 498854 B2 AU 1435576 A BE 842247 A1 BR 7603350 A CA 1093094 A1 CA 1093244 A2 ES 448263 A1 FR 2332975 A1 FR 2332978 A1 FR 2332263 A1 FR 2449104 A1 GB 1546392 A IT 1061314 B JP 1381558 C JP 52012120 A JP 61050092 B NL 7605614 A , B, SE 433136 B SE 7605929 A US 4348536 A	16-12-1976 25-01-1979 15-06-1979 29-03-1979 01-12-1977 26-11-1976 07-12-1976 06-01-1981 06-01-1981 16-07-1977 24-06-1977 24-06-1977 17-06-1977 12-09-1980 23-05-1979 28-02-1983 09-06-1987 29-01-1977 01-11-1986 30-11-1976 07-05-1984 29-11-1976 07-09-1982
WO 0100723	A	04-01-2001	DE 19928687 A1 AU 6263400 A WO 0100723 A1	28-12-2000 31-01-2001 04-01-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

II ales Aktenzeichen

PCT/EP 01/07638

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/18 C08G18/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 719 680 A (ABBATE F ET AL) 6. März 1973 (1973-03-06) Spalte 8, Zeile 1 - Zeile 29; Anspruch 1; Beispiele 1-7	1-4, 6-10
X	US 3 721 674 A (ABBATE F ET AL) 20. März 1973 (1973-03-20) Spalte 5, Zeile 4 - Spalte 6, Zeile 3; Anspruch 1; Beispiele 1,2	1-4, 6-10
X	US 4 189 543 A (DOORAKIAN GEORGE A ET AL) 19. Februar 1980 (1980-02-19) Ansprüche 1-9	1-4, 6-10
X	US 5 225 513 A (SCHOLZ MATTHEW T ET AL) 6. Juli 1993 (1993-07-06) Ansprüche 1-9; Beispiele 1-17	1-4, 6-10
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. November 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/11/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoffmann, K

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 25 23 633 A (BAYER AG) 16. Dezember 1976 (1976-12-16) Ansprüche 5,9 ----	1-4,6-10
X,P	WO 01 00723 A (BASF AG ;ARLT ANDREAS (DE); RODEWALD DIETER (DE); TESCH HELMUT (DE) 4. Januar 2001 (2001-01-04) Seite 24, Zeile 1 - Zeile 8; Beispiele 1-5 Seite 11, Zeile 33 -Seite 14, Zeile 19 -----	1-4,6-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Ini ales Aktenzeichen
PCT/EP 01/07638

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3719680 A	06-03-1973	US 3828047 A US 3864345 A	06-08-1974 04-02-1975
US 3721674 A	20-03-1973	US 3855226 A	17-12-1974
US 4189543 A	19-02-1980	KEINE	
US 5225513 A	06-07-1993	CA 2074688 A1 DE 69206071 D1 DE 69206071 T2 EP 0527427 A2 JP 5214055 A	09-02-1993 21-12-1995 13-06-1996 17-02-1993 24-08-1993
DE 2523633 A	16-12-1976	DE 2523633 A1 AT 354738 B AT 385676 A AU 498854 B2 AU 1435576 A BE 842247 A1 BR 7603350 A CA 1093094 A1 CA 1093244 A2 ES 448263 A1 FR 2332975 A1 FR 2332978 A1 FR 2332263 A1 FR 2449104 A1 GB 1546392 A IT 1061314 B JP 1381558 C JP 52012120 A JP 61050092 B NL 7605614 A , B, SE 433136 B SE 7605929 A US 4348536 A	16-12-1976 25-01-1979 15-06-1979 29-03-1979 01-12-1977 26-11-1976 07-12-1976 06-01-1981 06-01-1981 16-07-1977 24-06-1977 24-06-1977 17-06-1977 12-09-1980 23-05-1979 28-02-1983 09-06-1987 29-01-1977 01-11-1986 30-11-1976 07-05-1984 29-11-1976 07-09-1982
WO 0100723 A	04-01-2001	DE 19928687 A1 AU 6263400 A WO 0100723 A1	28-12-2000 31-01-2001 04-01-2001